

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 906.966

Classification internationale :



Réduction de l'écoulement à froid du polybutadiène-cis.

Société dite : PHILLIPS PETROLEUM COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 14 août 1962, à 16^h 23^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 22 juillet 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 35 de 1963.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 août 1961, sous le n° 132.538, au nom de M. Gerard KRAUS.)

La présente invention se rapporte à un procédé pour réduire totalement ou sensiblement la tendance au fluage à froid du polybutadiène-cis. D'une part, elle concerne un procédé de traitement d'un polybutadiène-cis en vue de former un produit dans lequel la tendance au fluage à froid est sensiblement réduite et qui possède de bonnes propriétés de traitement. D'autre part, elle vise une composition nouvelle contenant du polybutadiène-cis.

On a fait de nombreuses tentatives au cours des dernières années pour produire des polymères caoutchouteux améliorés. De grands progrès ont été faits récemment dans ce domaine à la suite de la découverte de systèmes catalytiques nouveaux. Ces systèmes catalytiques sont souvent appelés « stéréospécifiques » car ils sont capables de polymériser des monomères, en particulier des diènes conjugués, en leur donnant une certaine configuration géométrique. Un produit qui a beaucoup attiré l'attention en raison de ses propriétés remarquables et supérieures est un polybutadiène contenant un pourcentage élevé, par exemple au moins 85 %, de structure *cis*-1-4. Les propriétés physiques de ce polybutadiène à teneur élevée en structure *cis* sont telles que le polymère convient particulièrement bien pour la fabrication de pneumatiques pour camions ainsi que d'autres articles pour lesquels les caoutchoucs synthétiques classiques ont été jusqu'ici relativement peu satisfaisants. Toutefois, lors du traitement du polybutadiène à teneur élevée en structure *cis*, en particulier lors de son emballage, de son expédition et de son stockage, on a rencontré certaines difficultés en raison de la tendance du polymère à fluer à froid quand il est dans l'état non vulcanisé. Par exemple, si des fentes ou des trous se forment dans l'emballage utilisé pour stocker le polymère, ce dernier coule hors de l'emballage, ce qui entraîne une perte de produit ou la contamination et l'agglomération mutuelle des paquets stockés. La présente invention vise un procédé

permettant d'éliminer complètement ou sensiblement la tendance du polybutadiène-cis à fluer à froid.

La présente invention a pour objet un procédé permettant de réduire totalement ou sensiblement la tendance au fluage à froid du polybutadiène-cis, de manière à obtenir un produit dans lequel la tendance au fluage à froid est sensiblement réduite et qui possède de bonnes caractéristiques de traitement.

La présente invention se rapporte à une composition nouvelle qui contient du polybutadiène-cis et un additif qui réduit ou supprime sensiblement le fluage à froid et confère de bonnes propriétés de traitement au polymère.

L'invention est basée sur la constatation que le fluage à froid du polybutadiène-cis peut être réduit si on traite le polymère avec certains additifs ou agents de traitement. D'une manière générale, le procédé consiste à chauffer le polybutadiène-cis en présence d'une petite quantité d'un peroxyde pris dans le groupe des peroxydes organiques et des hydroperoxydes organiques. Le terme « peroxyde » utilisé dans la présente description couvre les peroxydes organiques ainsi que les hydroperoxydes organiques. Dans l'un des modes de mise en œuvre de l'invention, on ajoute de l'acide ou de l'anhydride maléique en plus du peroxyde, au polybutadiène-cis, en vue de réduire la tendance du polymère au fluage à froid. Dans un autre mode de mise en œuvre de l'invention, un oxyde métallique, en plus d'un peroxyde et de l'acide ou l'anhydride maléique, est ajouté à un polybutadiène-cis. L'addition de l'oxyde métallique réduit encore la tendance du polybutadiène-cis au fluage à froid et sert également d'agent de traitement moyen. Le procédé de traitement de la présente invention permet de réduire le fluage à froid des polybutadiènes-cis ayant une viscosité Mooney élevée et basse.

Quand on met en œuvre le procédé de la présente

invention, on chauffe du polybutadiène-cis en présence du peroxyde ou du peroxyde et de l'acide ou l'anhydride maléique, à une température comprise entre 121 et 177 °C, de préférence entre 149 et 166 °C. La période de chauffage est courte et est fonction de la température, les temps plus courts étant utilisés avec les températures plus élevées. La période de chauffage peut être comprise entre une et vingt minutes, mais elle est généralement comprise entre cinq et dix minutes. On contrôle le chauffage de manière à réduire le fluage à froid tout en empêchant toute formation notable de gel dans le polymère. Un procédé approprié pour effectuer ce traitement du polymère consiste à incorporer les additifs dans le polymère caoutchouteux sur un malaxeur à cylindres, dans un mélangeur Banbury ou dans un dispositif de malaxage similaire. L'opération de mélange a lieu à la température spécifiée ci-dessus et à la température également mentionnée ci-dessus. Il est bien entendu qu'on peut procéder au chauffage pendant l'opération de mélange ou bien mélanger les produits et les chauffer ensuite au cours d'une opération distincte. Après avoir traité le polymère par le procédé de l'invention, on l'emballage et on le stocke ou bien on l'expédie en vue de son utilisation dans un lieu quelconque. On peut mélanger le polymère, y incorporer des ingrédients de vulcanisation, le fabriquer et le vulcaniser par les procédés bien connus dans la technique.

Comme on l'a mentionné, les peroxydes utilisés dans la mise en œuvre du procédé de la présente invention sont pris dans le groupe des peroxydes organiques et des hydroperoxydes organiques. Les peroxydes et hydroperoxydes organiques contiennent de préférence de 4 à 40 atomes de carbone par molécule et comportent un ou plusieurs groupes peroxy. En outre, les peroxydes préférés dans la mise en œuvre de la présente invention se décomposent à des températures relativement basses, par exemple comprises entre 121 et 177 °C. Les peroxydes organiques appropriés peuvent être représentés par la formule R-O-O-R tandis que les hydroperoxydes peuvent être représentés par la formule H-O-O-R, où R est pris dans le groupe que forment les radicaux acyl, les radicaux acycliques saturés, les radicaux acycliques à non-saturation oléfinique, les radicaux cycliques saturés, les radicaux cycliques à non-saturation oléfinique et les radicaux aromatiques, le radical représenté par R pouvant être substitué par un halogène ou un radical hydroxy ou un radical R'O-, R' représentant un radical acyl, un radical acyclique à non-saturation oléfinique, un radical cyclique saturé, un radical cyclique à non-saturation oléfinique ou un radical aromatique. Il est bien entendu qu'on peut utiliser des composés mixtes, par exemple des peroxydes organiques dans lesquels l'un des atomes d'oxygène du groupe peroxy

est réuni à un reste d'un hydrocarbure, comme un radical alkyl ou cycloalkyl, tandis que l'autre atome d'oxygène est réuni à un groupe acyl. Des composés peroxydés qui sont des demi-esters ou des di-esters d'acides dicarboxyliques peuvent également être utilisés ainsi que des monoperoxydes dérivés d'acides dicarboxyliques. Des exemples de peroxydes appropriés comprennent le peroxyde de méthyl n-propyl peroxyde, le diéthyl peroxyde, l'éthyl isopropyl peroxyde, le di-tert. butyl peroxyde, le di-n-hexyl peroxyde, le n-hexyl-n-décyl peroxyde, le diécicosyl peroxyde, le dicyclohexyl peroxyde, le dicyclopentyl peroxyde, le bis (2,4,6-triméthylcyclohexyl) peroxyde, le bis(3,5-dichlorocyclohexyl) peroxyde, le bis(4-méthyl-2-hexényl) peroxyde, le bis(4-octényl) peroxyde, le diacétyle peroxyde, le dipropionyle peroxyde, le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de dibenzoyl, le peroxyde de dicrotonyle, le peroxyde de dibenzyle, le peroxyde de dicumyle, le méthyl 2-n-propyl-3-butényle peroxyde, le bis (alpha-éthylbenzyl)peroxyde, le bis [diisopropyl-(4-isopropylphényl)-méthyl] peroxyde, le bis [diméthyl-(4-tert. butylphényl)méthyl]peroxyde, le benzyl alpha-méthylbenzyl peroxyde, le bis-(4-chlorobenzoyl) peroxyde, le bis(2,4-dichlorobenzoyl) peroxyde, le bis (2-propoxy-n-hexyl) peroxyde, le n-pentyl-5,8-diphényldodécyl peroxyde, le bis-(9,10-dihydroxydécyl) peroxyde, le 2,5-bis (tert. butylperoxy)-2,5-diméthylhexane, le bis-(2-hydroxyheptyl) peroxyde, l'hydroperoxyde de tertibutyle, l'hydroperoxyde de dodécyle, l'hydroperoxyde d'écicosyle, l'hydroperoxyde de triacontanyle, l'hydroperoxyde de 4-méthylcyclohexyle, l'hydroperoxyde de phénylcyclohexane, l'hydroperoxyde de 3-cyclohexényle, l'hydroperoxyde de 3-phényl-2-cyclohexényle, l'hydroperoxyde de 4-cyclopentyl-n-butyle, l'hydroperoxyde de cumène (ou diméthylphényl hydroperoxyméthane), l'hydroperoxyde de diisopropyl benzène [ou diméthyl-(4-isopropylphényl)hydroperoxyméthane], l'hydroperoxyde de (4-éthoxyphényl) méthyle, le (di-n-hexyl-4-hydroxyphényl) hydroperoxyméthane, le diméthyl (3-méthoxyphényl) hydroperoxyméthane, l'acide peroxybenzoïque, l'acide peroxybutyrique, l'acide peroxydodécanoïque, le peroxybenzoate de tertibutyle, le diperoxyphthalate de di-tertio-amyle, le peroxyacétate de tertio-dodécyle, le demi-ester 00-tert. butylique de l'acide peroxy maléique [de formule $\text{HOOC-CH=CH-CO-O}_2\text{-C(CH}_3)_3$] et le demi-ester 00-n-amylque de l'acide peroxyphthalique. On peut également utiliser des peroxydes formés par l'oxyde d'hydrocarbures terpéniques tels que le pinane, l'alpha-pinène, le p-menthane et la térébenthine.

On utilise généralement des quantités très faibles du peroxyde et de l'acide ou anhydride maléique. La quantité de peroxyde est généralement comprise entre 0,075 et 1,75, de préférence entre 0,15 et 1,00, millimole, pour 100 g de caoutchouc. La quan-

tité d'acide ou d'anhydride maléique est habituellement comprise entre 0,015 et 1,2 partie en poids pour 100 parties de caoutchouc, de préférence entre 0,025 et 0,90 partie en poids pour 100 parties de caoutchouc.

Comme on l'a déjà mentionné, dans un mode de mise en œuvre de l'invention, un troisième agent de traitement, à savoir un oxyde métallique, est ajouté au polybutadiène-cis. L'oxyde métallique peut être incorporé dans le caoutchouc en même temps que le peroxyde et l'acide ou anhydride maléique et on chauffe la composition résultante comme décrit plus haut. Dans une variante, l'oxyde métallique peut être simplement incorporé dans la composition traitée par la chaleur et contenant l'acide ou l'anhydride maléique et le peroxyde. On préfère habituellement ajouter l'oxyde métallique à la composition traitée par la chaleur.

Les oxydes métalliques qui peuvent être utilisés dans la mise en œuvre de ce mode de réalisation de l'invention comprennent l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et des oxydes du plomb comme la litharge et le minium. La quantité d'oxyde métallique utilisée est habituellement comprise entre 1 et 10 parties en poids, de préférence entre 2 et 8 parties en poids, pour 100 parties en caoutchouc.

L'oxyde métallique, outre qu'il réduit la tendance au fluage à froid du polybutadiène-cis quand on l'utilise avec un peroxyde et de l'acide ou anhydride maléique, sert également d'agent de traitement doux. On a constaté qu'un polybutadiène ayant un indice Mooney (ML-4 à 100 °C) supérieur à 30, par exemple compris entre environ 35 et 60, possède des propriétés physiques remarquables. Un tel polybutadiène-cis présente également certaines difficultés de traitement. Par exemple, quand on essaie d'extruder un polybutadiène-cis ayant une viscosité Mooney supérieure à 30, qu'on a mélangé avec les ingrédients classiques de vulcanisation, les vitesses d'extrusion tendent à être basses de façon peu satisfaisante et les bords du produit extrudé sont rugueux. La température de broyage généralement utilisée pour ce type de polymère est voisine de 110 °C, et, à cette température, le polymère a tendance à coller aux cylindres et a une structure analogue à une dentelle. De plus, il est parfois difficile d'incorporer du noir de carbone dans le polymère. Un polybutadiène-cis ayant un indice Mooney faible (ML-4 à 100 °C), par exemple inférieur à 30, est très facile à traiter. Toutefois, le polymère n'est pas absolument satisfaisant en raison de sa tendance exagérée au fluage à froid. Le traitement de ce polymère avec un peroxyde ou un peroxyde et de l'acide ou anhydride maléique réduit le fluage à froid mais exerce un effet nuisible sur les propriétés de traitement par comparaison avec celles du polymère initial. On a constaté que l'addition de l'oxyde métallique au polybutadiène-cis ayant un indice Mooney

élevé ou bas améliore les propriétés de traitement du polymère, telles que l'incorporation du noir de carbone, le malaxage, l'extrusion, etc.

La présente invention est relative à la réduction de l'écoulement à froid dans tous les types de polybutadiènes-cis, c'est-à-dire des polybutadiènes-cis dont l'indice Mooney est compris entre une valeur basse et une valeur élevée. Bien qu'on ait proposé d'autres procédés pour tenter de résoudre ce problème, beaucoup des agents utilisés confèrent une coloration indésirable au polymère. L'un des avantages importants du procédé de l'invention réside dans le fait que le polymère traité est de couleur claire.

La présente invention peut être mise en œuvre d'une manière générale avec des polybutadiènes contenant un pourcentage élevé de structure cis-1.4. Il est habituellement préférable que le polybutadiène-cis contienne au moins 85 % d'addition du type cis-1.4, par exemple 85 à 98 % et plus. On obtient le polybutadiène-cis en polymérisant du butadiène-1.3 avec un grand nombre de catalyseurs stéréospécifiques différents. On préfère habituellement utiliser un catalyseur pris dans le groupe comprenant (1) les catalyseurs formés d'un composé organo-métallique de formule R''_mM dans laquelle R'' représente un radical alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, alkylcycloalkyl, arylcycloalkyl ou cycloalkylalkyl, M représente de l'aluminium, du mercure, du zinc, du béryllium, du cadmium, du magnésium, du sodium ou du potassium et m est égal à la valence du métal M , (2) les catalyseurs comprenant un composé organo-métallique de formule R''_nM' (dans laquelle R'' représente un radical organique tel que défini ci-dessus, M' représente de l'aluminium, du magnésium, du plomb, du sodium ou du potassium et n est égal à la valence du métal représenté par M'), du tétrachlorure de titane et du tétraiodure de titane, (3) les catalyseurs comprenant un composé organo-métallique de formule R''_3Al ou R''_3Mg (dans laquelle R'' est un radical organique tel que défini ci-dessus), un composé de formule TiX_a (dans laquelle X représente du chlore ou du brome et a est un nombre entier compris entre 2 et 4) et de l'iode élémentaire (4) les catalyseurs comprenant un composé organo-métallique de formule R''_xM'' (dans laquelle R'' est un radical organique tel que défini ci-dessus, M'' est de l'aluminium, du gallium, de l'indium ou du thallium), et x est égal à la valence du métal M''), un halogénure de titane de formule TiX_4 (dans laquelle X représente du chlore ou du brome) et un halogénure minéral de formule $M'''I_b$ dans laquelle M''' est du béryllium, du zinc, du cadmium, de l'aluminium, du gallium, de l'indium, du thallium, du silicium, du germanium, de l'étain, du plomb, du phosphore, de l'antimoine, de l'arsenic et du bismuth et b est un

nombre entier compris entre 2 et 5) et, (5) un catalyseur comprenant un composé organique de formule R''_xM'' (dans laquelle R'' , M'' et x ont les mêmes significations que ci-dessus), du tétraiodure de titane, et un halogénure minéral de formule $M^{IV}X_c$ (dans laquelle M^{IV} est de l'aluminium, du gallium, de l'indium, du thallium, du germanium, de l'étain, du plomb, du phosphore, de l'antimoine, de l'arsenic et du bismuth, X est du chlore, ou du brome et c est un nombre entier compris entre 2 et 5). Les radicaux R'' dans les formules ci-dessus contiennent de préférence jusqu'à 20 atomes de carbone.

On donne ci-après des exemples de systèmes catalytiques préférés qu'on peut utiliser pour polymériser du butadiène-1.3 pour former un polybutadiène-1.4 cis : aluminium triisobutyle et tétraiodure de titane; aluminium triéthyle et tétraiodure de titane; aluminium triisobutyle, tétrachlorure de titane et tétraiodure de titane; aluminium triéthyle, tétrachlorure de titane et tétraiodure de titane; zinc diéthyle et tétraiodure de titane; dibutyl mercure et tétraiodure de titane; aluminium triisobutyle, tétrachlorure de titane et iode; aluminium triéthyle, tétrabromure de titane et iode; n-amyl sodium et tétraiodure de titane; phényl sodium et tétraiodure de titane; n-butyl potassium et tétraiodure de titane; phényl potassium et tétraiodure de titane; n-amyl sodium, tétrachlorure de titane et tétraiodure de titane; aluminium triphényle et tétraiodure de titane; aluminium triphényle, tétraiodure de titane et tétrachlorure de titane; aluminium triphényle, tétrachlorure de titane et iode; tri- α -naphtyl aluminium, tétrachlorure de titane et iode; aluminium tribenzyle, tétrabromure de titane et iode; zinc diphényle et tétraiodure de titane; di-2-tolyl mercure et tétraiodure de titane; aluminium tricyclohexyle, tétrachlorure de titane et tétraiodure de titane; éthylcyclopentyl zinc et tétraiodure de titane; tri(3-isobutylcyclohexyl)-aluminium et tétraiodure de titane; plomb tétraéthyle, tétrachlorure de titane et tétraiodure de titane; diméthylphényl plomb, tétrachlorure de titane et tétraiodure de titane; diphényl magnésium et tétraiodure de titane; di-n-propyl magnésium, tétrachlorure de titane et tétraiodure de titane; diméthyl, magnésium, tétrachlorure de titane et iode; diphényl magnésium, tétrabromure de titane et iode; méthyléthyl magnésium et tétraiodure de titane; dibutyl béryllium et tétraiodure de titane; diéthyl cadmium et tétraiodure de titane; diisopropyl cadmium et tétraiodure de titane; aluminium triisobutyle, tétrachlorure de titane et triiodure d'antimoine; aluminium triisobutyle, tétrachlorure de titane, et triiodure d'aluminium; aluminium triisobutyle, tétrabromure de titane et triiodure d'aluminium; aluminium triéthyle, tétrachlorure de titane et

triiodure de phosphore; tri-n-dodécyl aluminium, tétrachlorure de titane et tétraiodure d'étain; gallium triéthyle, tétrabromure de titane et triiodure d'aluminium; tri-n-butyl aluminium, tétrachlorure de titane et triiodure d'antimoine; tri-cyclopentyl aluminium, tétrachlorure de titane et tétraiodure de silicium; aluminium triphényle, tétrachlorure de titane et triiodure de gallium; aluminium triisobutyle, tétraiodure de titane et tétrachlorure d'étain; aluminium triisobutyle, tétraiodure de titane et trichlorure d'antimoine; aluminium triisobutyle, tétrachlorure de titane et trichlorure d'aluminium; aluminium triisobutyle, tétraiodure de titane et tétrabromure d'étain; triéthyl gallium, tétraiodure de titane et tribromure d'aluminium; aluminium triéthyle, tétraiodure de titane et trichlorure d'arsenic; enfin, aluminium tribenzyle, tétraiodure de titane et tétrachlorure de germanium.

Le procédé de polymérisation servant à préparer le polybutadiène-cis est mis en œuvre en présence d'un diluant constitué par un hydrocarbure qui n'a pas d'effet nuisible sur le système catalytique. Des exemples de diluants appropriés comprennent les hydrocarbures aromatiques, paraffiniques et cycloparaffiniques, étant bien entendu qu'on peut également utiliser des mélanges de ces hydrocarbures. Des exemples spécifiques d'hydrocarbures de dilution comprennent le benzène, le toluène, le n-butane, l'isobutane, le n-pentane, l'isooctane, le n-dodécane, le cyclopentane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, etc. On préfère souvent utiliser des hydrocarbures aromatiques comme diluants.

La quantité de catalyseur utilisée quand on prépare le polybutadiène-cis peut varier d'une façon assez importante. La quantité de composé organo-métallique utilisée dans la composition catalytique est habituellement comprise entre 1,0 et 20 moles par mole du constituant halogéné, c'est-à-dire un halogénure métallique associé ou non à un second halogénure métallique ou de l'iode élémentaire. Toutefois, on préfère utiliser un rapport moléculaire composé organo-métallique : constituant halogéné compris entre 2,5 : 1 et 12 : 1. Quand on utilise un catalyseur comprenant un composé organo-métallique et plusieurs halogénures métalliques, par exemple un catalyseur formé de tétrachlorure de titane et de tétraiodure de titane, ou de tétrachlorure ou tétrabromure de titane et d'iodure d'aluminium, le rapport moléculaire tétrachlorure ou tétrabromure : iode est habituellement compris entre 0,05 : 1 et 5 : 1. Avec un système catalytique comprenant un composé organo-métallique, du chlorure ou du bromure de titane et de l'iode élémentaire, le rapport moléculaire halogénure de titane : iode est généralement compris entre 10 : 1 et 0,25 : 1, de préférence entre 3 : 1 et 0,25 : 1. La concentration de la composition catalytique totale, c'est-à-dire du composé organo-

métallique et du constituant halogéné, est habituellement comprise entre 0,01 et 10 % en poids, de préférence entre 0,01 et 5 % en poids, par rapport à la quantité totale de butadiène-1.3 introduit dans le système de réaction.

On peut préparer le polybutadiène-cis à des températures variant d'une façon assez étendue, par exemple entre — 73 °C et 121 °C. On préfère habituellement procéder à cette préparation à une température comprise entre — 34 °C et 71 °C. La réaction de polymérisation peut être exécutée sous la pression autogène ou sous une pression appropriée quelconque, suffisante pour maintenir le mélange de réaction sensiblement en phase liquide. La pression dépend donc du diluant particulier utilisé et de la température à laquelle on exécute la polymérisation. Toutefois, on peut utiliser des pressions plus élevées si on le désire, ces pressions étant obtenues de toute manière appropriée, par exemple par pressurisation du réacteur avec un gaz qui est inerte vis-à-vis de la polymérisation.

On connaît diverses substances qui ont un effet nuisible sur le catalyseur utilisé pour préparer le polybutadiène-cis. Ces substances comprennent l'anhydride carbonique, l'oxygène et l'eau. Il est donc habituellement désirable que le butadiène et le diluant ne contiennent pas ces substances ainsi que d'autres substances qui pourraient tendre à inactiver le catalyseur. En outre, il est désirable de chasser l'air et l'humidité du réacteur dans lequel on doit exécuter la polymérisation. Lorsque la polymérisation est terminée, on traite le mélange de réaction pour inactiver le catalyseur et récupérer le polymère caoutchouteux. Un procédé approprié qui permet d'obtenir ces résultats consiste à entraîner le diluant par la vapeur pour le séparer du polymère. Dans un autre procédé approprié, on ajoute au mélange une substance inactivant le catalyseur, telle qu'un alcool, pour inactiver le catalyseur et faire précipiter le polymère. On sépare ensuite ce dernier de l'alcool et du diluant par tout moyen approprié, par exemple par décantation ou filtration. On a constaté qu'il est avantageux d'ajouter un anti-oxygène, tel que la phényl-bêta-naphtylamine à la solution de polymère, avant de récupérer le polymère.

On a proposé de réduire ou d'éliminer sensiblement la tendance au fluage à froid du polybutadiène-cis en formant une composition contenant un polybutadiène-cis ayant une viscosité inhérente faible et un polybutadiène ayant une viscosité inhérente élevée. Une composition appropriée comprend (A) un polybutadiène contenant des structures d'addition des types cis-1.4, trans-1.4 et 1.2, au moins 85 % du polymère étant formés par addition du type cis-1.4 et ayant une viscosité inhérente comprise entre 0,75 et 3,0, et (B) un polybutadiène ayant une viscosité inhérente comprise entre 7 et

20, la quantité de (B) atteignant 40 % par rapport au poids de (A) plus (B). Le polymère ayant une viscosité inhérente élevée peut être un polybutadiène-cis, ou bien on peut utiliser un polybutadiène ayant une faible teneur en structure *cis*, comme un polybutadiène obtenu par polymérisation en émulsion. On peut préparer la composition simplement en mélangeant deux polybutadiènes des types décrits. On peut aussi préparer la composition en une seule polymérisation en ajoutant en séquence l'un des catalyseurs décrits ci-dessus dans une zone de polymérisation, de manière qu'il se forme d'abord le polymère de viscosité inhérente élevée et ensuite le polymère de viscosité faible. Il est bien entendu que les agents de traitement mentionnés dans la présente invention peuvent être ajoutés à la composition contenant un polybutadiène-cis ayant une faible viscosité inhérente et un polybutadiène de viscosité inhérente élevée, en vue de réduire encore la tendance au fluage à froid et d'améliorer les caractéristiques de traitement de la composition.

On comprendra mieux la présente invention à la lecture des exemples suivants qui sont cependant donnés uniquement à titre indicatif et non limitatif de la portée de l'invention.

La microstructure de chacun des polybutadiènes-cis mentionnés dans les exemples a été déterminée en dissolvant un échantillon du polymère dans du sulfure de carbone, de manière à former une solution contenant 25 g de polymère/litre de solution. On a ensuite déterminé le spectre dans l'infra-rouge de la solution (pourcentage de transmission) dans un spectrophotomètre à infra-rouge industriel.

On a calculé le pourcentage de non saturation totale présente sous la forme trans-1.4 en utilisant l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{E}{tc}$$

dans laquelle : ε = coefficient d'extinction (litres-moles⁻¹cm⁻¹);

E = extinction ($\log I_0/I$);

t = longueur du trajet (cm);

c = concentration (doubles liaisons en moles/litre)

On a déterminé l'extinction en utilisant la bande de 10,35 microns, le coefficient d'extinction étant de 146 (litres-moles⁻¹cm⁻¹).

On a calculé le pourcentage de non saturation totale sous forme 1.2 (vinylique) conformément à l'équation ci-dessus, en utilisant la bande de 11,0 microns et un coefficient d'extinction de 209 (litres-moles⁻¹cm⁻¹).

On a obtenu le pourcentage de non saturation totale sous la forme cis-1.4 en retranchant la non saturation sous la forme trans-1.4 et la non saturation sous la forme 1.2 (vinylique),

déterminées conformément au processus ci-dessus, de la non saturation totale théorique, en supposant qu'il existe une double liaison par unité C₄ contenue dans le polymère.

Exemple 1. — On polymérise du butadiène en présence d'un catalyseur comprenant de l'aluminium triisobutyle, du tétrachlorure de titane et du tétraiodure de titane. La microstructure du produit résultant est la suivante :

Microstructure :	%
<i>cis</i> (par différence).....	95,7
<i>trans</i>	1,7
vinylque.....	2,6

On mélange des quantités variables de peroxyde de benzoyle et d'anhydride ou d'acide maléique

pour former différents échantillons du polybutadiène-*cis*, sur un malaxeur à deux cylindres. On chauffe le mélange dans une presse pendant cinq à dix minutes, à une température comprise entre 153 et 170 °C. On détermine la viscosité inhérente, le pourcentage de gel, le fluage à froid et l'indice de Mooney des échantillons traités. On mesure le fluage à froid, dans cet exemple et dans les exemples suivants, en extrudant le caoutchouc à travers un orifice de 6,35 mm, sous une pression de 0,25 kg/cm² et à une température de 50 °C. Après avoir attendu dix minutes pour obtenir un état constant, on mesure le taux d'extrusion et on reporte les valeurs en mg/mn. On procède à une expérience témoin dans laquelle on n'ajoute pas d'agents de traitement. La quantité des agents de traitement et les résultats obtenus sont portés sur le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Formules, parties en poids</i>								
Polybutadiène- <i>cis</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
Peroxyde de benzoyle.....	0,05 (1)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	—
Anhydride maléique.....	0,15	0,60	0,15	0,30	0,60	—	—	—
Acide maléique.....	—	—	—	—	—	0,15	0,60	—
<i>Conditions de traitement</i>								
Temps, mn.....	10	10	5	5	5	10	10	—
Température, °C.....	—	152,7	152,7	165,6	165,6	152,7	152,7	—
<i>Propriétés physiques</i>								
Viscosité inhérente.....	2,67	2,81	2,49	2,60	2,66	2,58	2,67	2,61
Gel, %.....	0	4	0	0	0	0	0	0
Fluage à froid, mg/mn.....	0,4	0,4	0,9	0,5	0	0,4	0,5	2,9
Indice de Mooney (2) [ML-4 à 100 °C].....	52	51	—	—	—	53	52	47

(1) 0,21 millimoles/100 g de caoutchouc.

(2) ASTM D-297-55 T.

Ces résultats montrent que le traitement d'un polybutadiène-*cis* ayant un indice Mooney de 47 avec du peroxyde de benzoyle et de l'anhydride maléique entraîne une réduction notable du fluage à froid. On remarquera également qu'il n'y a qu'un léger changement de l'indice Mooney. On mélange des ingrédients de vulcanisation avec les produits des expériences 1, 2, 6, 7 et 8, en utilisant la formule de mélange suivante :

(Voir tableau colonne ci-contre)

On vulcanise les produits pendant trente minutes à 153 °C et on détermine leurs propriétés physiques. Les résultats sont portés sur le tableau II.

(Voir tableau II, page suivante)

Parties en poids

Polybutadiène- <i>cis</i>	100
Philblack 0 (1).....	50
Oxyde de zinc.....	3
Acide stéarique.....	1
Resin 731 D (2).....	5
Philrich 5 (3).....	5
Soufre.....	1,75
Santocure (4).....	Variable

(1) Noir de four à résistance élevée à l'abrasion.

(2) Colophane pâle disproportionnée stable à la chaleur et à la lumière.

(3) Huile aromatique.

(4) N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfénamide.

TABLEAU II

	1 (1)	2 (1)	6 (1)	7 (1)	8 (2)
$\nu \times 10^4$, moles/cm ³ (3)	2,22	2,28	2,20	2,39	2,17
Module à 300 %, kg/cm ² (4)	105	107,10	104,30	117,60	99,40
Traction, kg/cm ² (4)	187,60	177,10	192,50	175	190,40
Allongement, % (4)	500	470	510	460	530
Dureté Shore A (5)	63	62	63	64	62
Échauffement ΔT , °C (7)	32,3	29,1	30,8	32,3	28,9
Resilience, % (7)	71,5	74,5	73,0	71,1	73,1

- (1) Santocure, 1,1 partie/100 parties de caoutchouc.
 (2) Santocure, 1,0 partie/100 parties de caoutchouc.
 (3) Déterminé par le procédé de gonflement de Kraus mentionné dans « Rubber World » d'octobre 1946. Cette valeur est le nombre de chaînes du réseau effectives par unité de volume de caoutchouc. Plus le nombre est élevé, plus le caoutchouc est réticulé (vulcanisé).
 (4) ASTM D 412-51T. Machine L-6 d'essai de traction Scott. Essais effectués à 27 °C.
 (5) ASTM D 676-55T. Duromètre Shore, type A.
 (6) ASTM D 623-52T. Méthode A, Flexomètre Goodrich, charge de 10 kg/cm², course de 4,44 mm. L'éprouvette est un cylindre droit de 10,78 mm de diamètre et de 25,4 mm de hauteur.
 (7) ASTM D 945-55 essai modifié. Oscillographe Yeryzley. Éprouvette constituée par un cylindre droit de 10,78 mm de diamètre et de 25,4 mm de haut.

Ces indications montrent que les propriétés physiques des produits vulcanisés sont similaires à celles du polybutadiène-cis non traité.

Exemple 2. — On polymérise du butadiène avec un catalyseur comprenant de l'aluminium triisobutyle et du tétraiodure de titane. La formule utilisée, les conditions de travail et certaines propriétés du produit sont portées sur le tableau III.

TABLEAU III

	Parties en poids
Butadiène-1.3.	100
Toluène	1200
Aluminium triisobutyle	0,78
Tétraiodure de titane	0,56
Température, °C :	
Initiale	12,2
Témoin	4,4
Temps, h	5,3
Conversion, %	93
Indice de Mooney (1) [ML-4, à 100 °C]	17
Viscosité inhérente	1,64
Gel, %	0
Fluage à froid, mg/mn	13,5

(1) Voir nota du tableau I.

La microstructure du polymère préparé comme décrit ci-dessus est la suivante :

	%
Cis	92,8
Trans	4,2
Vinylque	3,0

On traite des échantillons du polymère avec du peroxyde de benzoyle (0,1 partie en poids/100 parties de caoutchouc) et des quantités variables d'anhydride maléique. On mélange les produits sur un malaxeur à deux cylindres et on les chauffe dans une presse pendant dix minutes à 153 °C. On détermine le pourcentage de gel, la viscosité inhérente, le fluage à froid et l'indice Mooney de chaque échantillon. On donne sur le tableau IV ci-dessous les résultats des expériences :

TABLEAU IV

	1	1	1
<i>Formules, parties en poids</i>			
Polybutadiène-cis	100	100	100
Peroxyde de benzoyle	0,1 (1)	0,1	0,1
Anhydride maléique	—	0,1	0,2
<i>Propriétés physiques</i>			
Gel, %	0	0	0
Viscosité inhérente	1,76	1,85	1,81
Fluage à froid, mg/mn	5,2	3,3	1,9
Indice de Mooney (2) [ML-4 à 100 °C]	24,3	25,0	27,7

(1) 0,21 millimole/100 g de caoutchouc.
 (2) Voir nota (1) du tableau I.

On effectue une série d'expériences similaires aux expériences 2 et 3, à cette exception qu'après le traitement initial par la chaleur, on ajoute 3 parties en poids d'oxyde de zinc pour 100 parties de caoutchouc. Le fluage à froid de ces compositions est le suivant :

Expériences

Fluage à froid mg/mn..... 2 3
— —
3,0 1,4

Ces résultats montrent une nouvelle diminution du fluage à froid due au traitement par l'oxyde de zinc.

Exemple 3. — On traite le polybutadiène-cis de l'exemple 2 avec des quantités diverses de peroxyde de benzoyle, d'anhydride maléique et d'oxyde de zinc. Après avoir incorporé les réactifs sur le malaxeur à deux cylindres, on chauffe les compositions dans une pression, pendant dix minutes et à 153 °C; on détermine ensuite leurs propriétés comme dans l'exemple 2. On incorpore ensuite

des ingrédients de vulcanisation aux compositions en utilisant la formule donnée dans l'exemple 1. Au cours de cette opération, on n'incorpore pas d'oxyde de zinc aux compositions auxquelles on a déjà ajouté de l'oxyde de zinc avant le traitement thermique. Dans les expériences dans lesquelles on n'ajoute pas d'oxyde de zinc avant le traitement thermique, on en utilise 3 parties comme indiqué dans la formule de mélange. On utilise 1,0 partie de « Santocure ». On observe le comportement au broyage des produits mélangés et on détermine les indices de Mooney (MS 1 1/2 à 100 °C) après le mélange. On donne les conditions de traitement et les caractéristiques relatives à ces expériences sur le tableau V ci-après.

TABLEAU V

Expérience n°	Quantités ajoutées avant le traitement par la chaleur			Propriétés après le traitement thermique				Observations relatives aux produits mélangés		
	Peroxyde de benzoyle	Anhy- dride maléique	ZnO	ML-4 (1)	Viscosité inhérente	Gel	Fluage à froid	Caractéristiques de malaxage à chaud	Incorporation du noir	MS 1 1/2
	pcc	pcc	pcc			%	mg/mn			
1.....	—	0,35	—	17	1,75	0	10,9	Excellentes.	Excellentes.	28
2.....	0,1 (2)	0,35	—	24	1,90	0	2,0	Structure compacte légèrement en den- telle.	Bonne.	32
3.....	—	0,35	7,5	19	1,66	0	11,7	Excellentes.	Excellente.	29
4.....	0,1	0,35	3	28	2,06	0	1,4	Bonnes.	Excellente.	—

pcc = parties en poids pour 100 parties de caoutchouc.
(1) Voir nota (1) du tableau I.
(2) 0,41 millimole/100 g de caoutchouc.

Ces chiffres montrent que l'anhydride maléique pris seul ou conjointement avec l'oxyde de zinc exerce un effet très léger sur le fluage à froid (le fluage à froid du polymère initial étant de 13,5) si l'on n'ajoute pas de peroxyde de benzoyle. Comme le montre l'expérience 2, le fluage à froid est fortement réduit quand on n'utilise que de l'anhydride maléique et du peroxyde de benzoyle. Quand on utilise ces trois agents de traitement comme dans l'expérience 4, la tendance au fluage à froid du polymère ayant un indice de Mooney faible est sensiblement réduite et les propriétés de traitement du polymère sont bonnes.

Exemple 4. — On traite thermiquement le polybutadiène-cis, ayant un indice de Mooney de 17, décrit dans l'exemple 2, ce traitement étant exécuté sans agents de traitement, avec de l'oxyde de zinc seul et avec du peroxyde de benzoyle, de l'anhydride maléique et de l'oxyde de zinc. On mélange les réactifs avec le polymère dans un mélangeur Banbury pendant dix minutes, à une température de l'enveloppe de 162 °C. On incorpore les ingréd-

dients de vulcanisation aux compositions en utilisant la formule donnée dans l'exemple 1. Lorsque les compositions contiennent déjà de l'oxyde de zinc, on n'en ajoute pas lors de cette incorporation. Dans le cas contraire, on ajoute trois parties d'oxyde de zinc avec les autres ingrédients. On procède à une expérience témoin en utilisant le polybutadiène-cis ayant un indice de Mooney de 47, qui est décrit dans l'exemple 1. On donne les renseignements concernant les expériences sur le tableau VI ci-après.

(Voir tableau VI, page 9)

Les résultats portés sur le tableau VI montrent qu'il est possible de réduire le fluage à froid et de conserver cependant de bonnes propriétés de traitement. Outre qu'ils possèdent une moins grande aptitude au fluage à froid, les propriétés des vulcanisats des expériences 3, 4 et 5 qui sont étroitement similaires à celles du polybutadiène-cis ayant un indice de Mooney de 47 et ces vulcanisats possèdent de meilleures propriétés de traitement.

TABLEAU VI

	1	2	3	4	5	PBd-cis témoin
<i>Formules, parties en poids</i>						
Polybutadiène-cis.....	100	100	100	100	100	100
Peroxyde de benzoyle, pcc*	—	—	0,1 (4)	0,12(5)	0,15 (6)	—
Anhydride maléique, pcc.....	—	—	0,35	0,42	0,53	—
Oxyde de zinc, pcc.....	—	3	3	3	3	—
<i>Propriétés à l'état cru</i>						
Fluage à froid, mg/mn.....	10,2 (1)	8,6	3,4	1,6	0,7	2,9
Indice de Mooney (2) [ML-4 à 100 °C]...	18	18	21	26	36	47
<i>Propriétés après mélange</i>						
Indice de Mooney (2) [MS 1 1/2 à 100 °C)]...	18	18	21	25	33	—
Extrusion (3), cm/mn.....	106,17	114,55	124,7	101,6	84,5	—
Extrusion (3), g/mn.....	96	102,2	115	105	89,5	—
Cotation.....	12-	12-	10	9-	8-	—
Aspect à la sortie de la machine.....	Lisse.	Lisse.	Lisse.	Lisse.	Légèrement rugueux.	Rugueux.
<i>Propriété des vulcanisats (30 mn à 153 °C)</i>						
Santocure, pcc.....	1,1	1,1	1,05	1,15	1,25	1,0
$\nu \times 10^4$, moles/cm ³	1,79	1,72	1,60	1,70	2,02	2,17
Module à 300 %, kg/cm ²	85,40	83,30	80,50	95,20	119,70	99,40
Traction, kg/cm ²	177,1	184,80	175,70	198,80	172,20	190,40
Allongement, %.....	610	610	630	610	440	530
Dureté, shore A.....	56	56	56	56	61	62
ΔT , °C.....	30	28,9	30	31,6	26,6	28,9
Résilience, %.....	75	75	74	72	77	73
<i>Après vieillissement pendant 24 heures à 100 °C</i>						
$\nu \times 10^4$, moles/cm ³	2,71	2,77	2,64	2,77	3,00	3,08
Module, à 300 %, kg/cm ²	131,60	137,90	146,30	158,20	—	158,90
Traction, kg/cm ²	140	147,70	152,60	158,20	168,70	177,80
Allongement, %.....	320	320	310	300	270	340
ΔT , °C.....	23,9	23,9	22,2	22,2	21,6	26,1
Résilience, %.....	81	79	78	82	82	80

* pcc = parties/100 parties de caoutchouc.

(1) Certaine réduction du fluage à froid à la suite d'un cisaillement élevé.

(2) Voir nota (1) du tableau I. Pour les autres propriétés, voir nota du tableau II.

(3) L'extrusion est exécutée à 121 °C essentiellement par le même procédé que celui qui est décrit par Garvey et autres dans « Ind. & Eng. Chem. », 34, 1309 (1942). En ce qui concerne la cotation, le chiffre 12 désigne un produit extrudé considéré comme étant parfait tandis que des chiffres plus bas indiquent des produits moins parfaits.

(4) 0,41 millimole/100 g de caoutchouc.

(5) 0,50 millimole/100 g de caoutchouc.

(6) 0,62 millimole/100 g de caoutchouc.

Exemple 5. — On traite thermiquement le polybutadiène-cis, ayant un indice de Mooney de 17, de l'exemple 2, en ajoutant du peroxyde de benzoyle, de l'anhydride maléique et divers oxydes métalliques. On incorpore les réactifs sur un mélangeur à deux cylindres et on traite ensuite la composition par la chaleur, pendant dix minutes et à 153 °C. Après le traitement thermique, on incorpore les ingrédients de vulcanisation aux compositions en utilisant la formule de l'exemple 1, à l'exception des pourcentages d'oxydes métalliques, de soufre

et de « Santocure », qui sont donnés sur le tableau VII ci-après. Les résultats obtenus dans cette série d'expériences sont également donnés sur le tableau VII.

(Voir tableau VII, page 10)

Exemple 6. — On soumet le polybutadiène-cis de l'exemple 2 à un traitement par la chaleur avec du peroxyde de benzoyle, de l'anhydride maléique et de l'oxyde de magnésium. On mélange les réactifs pendant dix minutes dans un mélangeur Midget

TABLEAU VII

<i>Formules, parties en poids</i>				
Polybutadiène-cis	100	100	100	100
Peroxyde de benzoyle	0,11 ⁽²⁾	0,11	0,11	0,11
Anhydride maléique	0,4	0,4	0,4	0,4
Oxyde de zinc	3	—	—	—
Litharge (PbO)	—	3	—	—
Oxyde de magnésium	—	—	3	—
Minium (Pb ₃ O ₄)	—	—	—	3
<i>Propriétés à l'état cru</i>				
Gel, %	0	0	0	0
Viscosité inhérente	1,95	1,98	1,83	1,97
Fluage à froid, mg/mn	1,0	0,9	1,1	0,8
Indice de Mooney ⁽¹⁾ [ML-4 à 100 °C]	30,2	31	28,4	32
<i>Propriétés après mélange</i>				
Soufre, parties/100 parties de caoutchouc	1,75	1,75	2,0	1,75
Santocure, parties/100 parties de caoutchouc	1,2	1,1	1,3	1,1
Indice de Mooney ⁽¹⁾ [MS 1 1/2 à 100 °C]	47	47	44	50
Observations de broyage	Structure moyennement compacte légèrement en dentelle	Structure moyennement compacte légèrement en dentelle	Structure compacte légèrement en dentelle	Structure moyennement compacte en dentelle
(1) Voir nota (1) du tableau I.				
(2) 0,45 millimole/100 g de caoutchouc.				

Banbury à une température de l'enveloppe de 162 °C et à une vitesse de 45 tr/mn. Après avoir soumis les compositions au traitement par la chaleur, on y incorpore les ingrédients de vulcanisation. Au cours de cette opération, on procède au malaxage dans un mélangeur Midget Banbury pendant huit minutes, à une température de l'enveloppe de 121 °C et une vitesse de 45 tr/mn. On procède à une expérience-témoin en utilisant un polybutadiène-cis ayant un indice de Mooney plus élevé et possédant les propriétés suivantes :

Indice de Mooney (1) ML-4 à 100 °C..	45
Viscosité inhérente	2,48
Gel, %	0
Microstructure, %	
Cis	95,3
Trans	1,8
Vinylque	2,9

(1) Voir nota 1 du tableau I.

Les résultats de ces expériences sont donnés sur le tableau VIII ci-dessous.

(Voir tableau VIII, page 11)

Ces résultats montrent une réduction du fluage à froid du polymère ayant un indice de Mooney faible, réduction qui résulte du traitement avec l'oxyde de magnésium, le peroxyde de benzoyle et l'anhydride maléique. Les indices de Mooney des échantillons de polymère traités et mélangés avec les ingrédients sont beaucoup plus basses que celles du témoin et les propriétés de traitement sont supérieures à celles du témoin.

Exemple 7. — On traite le polymère décrit dans l'exemple 2 avec divers peroxydes seuls et avec les mêmes peroxydes combinés avec de l'anhydride maléique. Pour traiter le polymère, on mélange les réactifs sur un malaxeur à deux cylindres, après quoi on soumet les échantillons à un traitement par la chaleur dans une presse, pendant dix minutes et à 153 °C. Les résultats des expériences sont donnés sur le tableau IX ci-après.

(Voir tableau IX, page 12)

Exemple 8. — On effectue deux expériences dans lesquelles on prépare un polybutadiène-cis en polymérisant du butadiène en présence d'un système de catalyseur comprenant de l'aluminium triisobutyle, du tétrachlorure de titane et de l'iode,

TABLEAU VIII

	1	2	3	4
Polybutadiène-cis (ML-4 à 100 °C, 45).....	100	—	—	—
Polybutadiène-cis (ML-4 à 100 °C, 17).....	—	100	—	—
Oxyde de magnésium	—	3	3	3
Peroxyde de benzoyle	—	0,11 ⁽⁵⁾	0,13 ⁽⁶⁾	0,15 ⁽⁷⁾
Anhydride maléique.....	—	0,4	0,473	0,545
<i>Après traitement thermique</i>				
Température de déchargement, °C ⁽¹⁾	154	160	160	154
Indice de Mooney ⁽²⁾ ML-4 à 100 °C.....	38,8	21,2	24,0	26,0
Fluage à froid, mg/mn.....	2,9	4,6	2,5	1,8
<i>Formules de mélange, parties en poids</i>				
Bain-maître ou polymère traité par la chaleur	100	103	103,51	103,695
Noir de four à résistance élevée à l'abrasion	50	50	50	50
Oxyde de magnésium	3	—	—	—
Acide stéarique.....	1	1	1	1
Flexamine ⁽³⁾	1	1	1	1
Resin 731 D ⁽⁴⁾	5	5	5	5
Philrich 5 ⁽⁴⁾	5	5	5	5
<i>Conditions de traitement</i>				
Température de déchargement, °C ⁽¹⁾	138	138	143	146
Puissance totale, watt/h.....	549	465	495	504
Indice de Mooney ⁽²⁾ [MS 1 1/2 à 100 °C]	40,5	23,5	25,0	26,0
Extrusion à 121 °C, cm/mn.....	79,7	113,6	116,3	106,6
— — g/mn.....	86,5	112,5	112,0	106,5
— — Cotation.....	8 —	12 —	11 —	10
<p>(1) Température à laquelle le polymère sort du malaxeur.</p> <p>(2) Voir nota (1) du tableau I.</p> <p>(3) Mélange physique comprenant 65 % en poids d'un produit de réaction complexe diarylamine-cétone et 35 % en poids de N, N'-diphényl-p-phénylènediamine.</p> <p>(4) Voir nota pour la formule de l'exemple I.</p> <p>(5) 0,45 millimole/100 g de caoutchouc.</p> <p>(6) 0,54 millimole/100 g de caoutchouc.</p> <p>(7) 0,62 millimole/100 g de caoutchouc.</p>				

et en utilisant du toluène comme diluant. Ces polymères ont des indices de Mooney (ML-4 à 100 °C) de 45 et 19. Avant d'éliminer le diluant par entraînement à la vapeur, on ajoute du peroxyde de benzoyle en quantités variables à des échantillons de chacune des solutions de polymère. Dans le cas d'un échantillon du polymère ayant l'indice de Mooney élevé, on traite le polymère avec du peroxyde de benzoyle et de l'anhydride maléique. Après avoir éliminé le toluène par entraînement à la vapeur, on sèche les polymères par extrusion sous vide et environ 143 °C. On stabilise les polymères avec 0,25 partie de 2,2'-méthylène-bis (4-méthyl-6-tert.butyl phénol) pour 100 parties de

polymère. Les résultats obtenus avec les polymères non traités et traités sont donnés sur le tableau X ci-dessous.

(Voir tableau X, page 12)

Les résultats portés sur le tableau X montrent que le fluage à froid est réduit par un traitement des polymères avec du peroxyde de benzoyle ou bien avec un mélange du peroxyde et de l'anhydride maléique.

Le polymère de l'expérience 5, qui après traitement a un indice de Mooney de 33 et un polybutadiène-cis non traité, ayant un indice de Mooney de 43, sont mélangés avec des ingrédients de

TABLEAU IX

	Peroxyde		Anhydride maléique	Visc. inh.	Gel	ML-4 à 100 °C	Fluage à froid
	pcc	Millimoles					
			pcc		%		mg/mn
Peroxyde de dibenzoyle.....	0,14	0,58	—	2,24	2	32	3,6
Idem.....	0,09	0,37	0,32	2,18	0	32	2,9
Peroxyde de di-tertiobutyle.....	0,14	0,96	—	2,19	0	33	2,7
Idem.....	0,09	0,62	0,32	2,32	0	38	1,0
Peroxyde de dicumyle.....	0,14	0,52	—	2,78	0	74	0
Idem.....	0,09	0,33	0,32	2,94	4	78	0
«Varox» (1).....	0,14	0,49	—	2,18	0	33	2,4
Idem.....	0,09	0,31	0,32	2,34	0	43	1,1
Hydroperoxyde de cumène.....	0,14	0,92	—	2,20	0	33	2,6
Idem.....	0,09	0,59	0,32	2,38	tr	42	1,0
Peroxyde de p-chlorobenzoyle.....	0,14	0,45	—	2,19	tr	30	7,0
Idem.....	0,09	0,29	0,32	2,21	0	31	4,6
Hydroperoxyde diisopropylbenzène.....	0,14	0,72	—	2,18	0	32	2,7
Idem.....	0,09	0,46	0,32	2,29	0	38	1,4
Hydroperoxyde de tertio-butyle.....	0,14	1,56	—	2,41	0	31	4,5
Idem.....	0,09	1,00	0,32	2,20	0	33	2,6

(1) Matière active à 50% contenant des parties égales de 2,5 bis-(tert.butylperoxy) et 2,5-diméthylhexane sur un support minéral inerte s'écoulant librement (R.T. Vanderbilt Co., Inc.).
pcc : parties/100 parties de caoutchouc.

TABLEAU X

	Exemple n°					
	1	2	3	4	5	6
Polybutadiène-cis indice de Mooney initial (ML-4 à 100 °C).....	45	45	45	19	19	19
Peroxyde de benzoyle, pcc.....	—	0,05	0,10	—	0,14	0,18
— — millimoles.....	—	0,21	0,41	—	0,58	0,74
Anhydride maléique, pcc.....	—	0,10	—	—	—	—
Indice de Mooney final à 100 °C.....	45	48	55	19	33	49
Fluage à froid, mg/mn.....	2,9	1,2	0,2	12,1	0,8	0
Viscosité inhérente.....	2,52	2,67	2,70	1,91	2,35	2,53
Gel, %.....	0	0	0	0	0	0

pcc = parties/100 parties de caoutchouc.

vulcanisation, puis on les vulcanise à 153 °C pendant trente minutes et on détermine certaines propriétés physiques. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous sur le tableau XI.

(Voir tableau XI, page 13)

Les résultats portés sur le tableau XI démontrent que le polymère ayant un indice de Mooney faible, traité avec un peroxyde organique pour réduire le fluage à froid, donne un caoutchouc qui est extrudé jusqu'à obtention d'un aspect plus régulier (cota-

tion à la filière Garvey) que le polymère non traité ayant une valeur Mooney plus élevée. De plus, le polymère traité à indice de Mooney faible possède des propriétés physiques qui ne diffèrent pas sensiblement de celles du polymère ayant un indice de Mooney plus élevé.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

A. Un procédé de réduction de la tendance au fluage à froid d'un polybutadiène-cis à l'état non

TABLEAU XI

	Polymère traité de l'expérience 5	Polymère non traité
<i>Polymères non mélangés avec les ingrédients de vulcanisation :</i>		
ML-4 à 100 °C.....	33	43
Fluage à froid, mg/mn.....	0,8	3,6
<i>Formule de mélange, parties en poids :</i>		
Polymère.....	100	100
Noir de four à résistance élevée à l'abrasion.....	50	50
Oxyde de zinc.....	3	3
Acide stéarique.....	1	1
Flexamine (1).....	1	1
Resin 731 D.....	5	5
Philrich 5.....	5	5
Soufre.....	1,75	1,75
NOBS Special (2).....	1,1	1,1
<i>Caractéristiques de traitement :</i>		
MS 1 1/2 à 100 °C.....	35,5	46
Extrusion à 121 °C, cm/mn.....	76,2	97
— — g/mn.....	92,5	105
Cotation à la filière Garvey.....	12	8 +
<i>Propriétés physiques de produits vulcanisés :</i>		
$\nu \times 10^4$, moles/cm ³	1,89	1,90
Module à 300 %, kg/cm ²	82,6	78,4
Résistance à la traction, kg/cm ² ..	170,1	183,4
Allongement, %.....	475	520
ΔT , °C.....	28	27
Résilience, %.....	71,7	72,7
Dureté Shore A.....	59	60
(1) Mélange physique contenant 85 % du produit de réaction complexe diarylamine-cétone et 35 % de N, N'-diphényl-p- phénylènediamine.		
(2) N-oxydiéthylène-2-benzothiazyle sulfénamide.		

vulcanisé, ce procédé consistant à chauffer le polybutadiène-cis en présence d'un peroxyde qui est un peroxyde organique ou un hydroperoxyde organique, à raison de 0,075 à 1,75 millimole du peroxyde/100 g du polybutadiène-cis, ce procédé présentant en outre les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° On chauffe le polybutadiène-cis en présence

du peroxyde ainsi que d'anhydride ou d'acide maléique;

2° La température du chauffage est comprise entre 121 et 177 °C et sa durée est comprise entre une et vingt minutes;

3° Le peroxyde contient de 4 à 40 atomes de carbone;

4° Le procédé consiste à mélanger du polybutadiène-cis avec 0,015 et 1,2 partie en poids d'acide ou d'anhydride maléique, pour 100 parties de polybutadiène-cis;

5° Le peroxyde utilisé se décompose à une température comprise entre 121 et 177 °C;

6° Le peroxyde est le peroxyde de benzoyle;

7° On mélange le polybutadiène-cis avec de l'anhydride maléique et du peroxyde de benzoyle;

8° Le polybutadiène-cis contient au moins 85 % de structure d'addition du type cis-1.4;

9° Le polybutadiène est un mélange d'un polybutadiène ayant une viscosité inhérente comprise entre 0,75 et 3,0 et d'un polybutadiène ayant une viscosité inhérente comprise entre 7 et 20, la quantité de ce dernier pouvant atteindre 40 % du poids des deux butadiènes;

10° On exécute le chauffage en présence du peroxyde, de l'acide ou anhydride maléique et d'un oxyde métallique qui est l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de plomb;

11° On utilise de 1 à 10 parties en poids de l'oxyde métallique pour 100 parties du polybutadiène-cis.

B. Le produit industriel nouveau que constitue une composition contenant un mélange (1) d'un polybutadiène contenant au moins 85 % d'addition du type cis-1.4 (2) de 0,075 à 1,75 millimole, pour 100 g de polybutadiène, d'un peroxyde pris dans le groupe des peroxydes et des hydroperoxydes organiques, et (3) de 0,015 à 1,2 partie en poids, pour 100 parties du polybutadiène, d'un composé pris dans le groupe que forment l'acide maléique et l'anhydride maléique, ce mélange ayant été maintenu à une température comprise entre 121 et 177 °C, le mélange pouvant contenir en outre de une à dix parties, pour cent parties en poids du polybutadiène, d'un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de zinc, de magnésium et de plomb.

Société dite :

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY

Par procuration :

Alain CASALONGA

This Page Blank (uspto)